

09/83063

PCT/JP99/06032

29.10.99

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 20 DEC 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年10月29日

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第308654号

出願人  
Applicant(s):

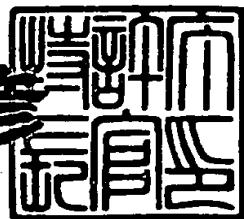
アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆



出証番号 出証特平11-3083748

【書類名】 特許願

【整理番号】 AMJ261-MDP

【提出日】 平成10年10月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明の名称】 成膜方法及び装置

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県成田市新泉14-3野毛平工業団地内 アプライド マテリアルズ ジャパン 株式会社内

【氏名】 和田 優一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県成田市新泉14-3野毛平工業団地内 アプライド マテリアルズ ジャパン 株式会社内

【氏名】 鎌田 弘行

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県成田市新泉14-3野毛平工業団地内 アプライド マテリアルズ ジャパン 株式会社内

【氏名】 相田 恒

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県成田市新泉14-3野毛平工業団地内 アプライド マテリアルズ ジャパン 株式会社内

【氏名】 吉田 尚美

【特許出願人】

【識別番号】 390040660

【氏名又は名称】 アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100094318

【弁理士】

【氏名又は名称】 山田 行一

【選任した代理人】

【識別番号】 100094008

【弁理士】

【氏名又は名称】 沖本 一暁

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成膜方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱分解反応により成膜材料を析出する有機金属を主成分とした有機金属含有液体を用意する第1ステップと、

前記有機金属の未反応領域の温度において、被処理体上に前記有機金属含有液体を塗布する第2ステップと、

前記第2ステップの後、前記被処理体を所定温度に加熱し、前記被処理体上に塗布された前記有機金属含有液体中の前記有機金属を熱分解反応させ膜を前記被処理体上に形成する第3ステップと

を含む成膜方法。

【請求項2】 前記有機金属含有液体が前記有機金属のみから成る請求項1に記載の成膜方法。

【請求項3】 前記有機金属含有液体が、前記有機金属とその溶剤とを混合した液体から成る請求項1に記載の成膜方法。

【請求項4】 前記有機金属が銅のケトナト系金属錯体であり、銅を成膜する請求項1～3のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項5】 前記有機金属が銅のケトナト系金属錯体であり、前記溶剤が脂肪族飽和炭化水素である請求項3に記載の成膜方法。

【請求項6】 熱分解反応により成膜材料を析出する有機金属を主成分とした有機金属含有液体を供給する供給手段と、

前記供給手段から供給された前記有機金属含有液体を被処理体上に塗布する塗布手段と、

前記塗布手段により前記有機金属含有液体が塗布された前記被処理体を所定温度に加熱する加熱手段と  
を備える成膜装置。

【請求項7】 前記塗布手段が設けられた第1の処理チャンバと、

前記加熱手段が設けられた第2の処理チャンバと、

前記第1の処理チャンバから前記第2の処理チャンバに前記被処理体を搬送す

る搬送手段と  
を備える請求項6に記載の成膜装置。

【請求項8】 前記塗布手段及び前記加熱手段が設けられた処理チャンバを備える請求項6に記載の成膜装置。

【請求項9】 前記塗布手段により塗布が行われる前記処理チャンバ内のエリアから前記加熱手段による加熱が行われる前記処理チャンバ内のエリアに前記被処理体を移送する移送手段を備える請求項8に記載の成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体デバイス等の製造プロセス技術に関し、特に、有機金属を主成分として含有する液体（有機金属含有液体）を用いて成膜を行う技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体デバイスの高集積化、微細化は急速な進展をみせており、現在のサブハーフミクロンからサブクォータミクロンへと着実に移行しようとしている。このような次世代の半導体デバイスの開発においては、成膜プロセスが極めて重要となる。

【0003】

また、半導体デバイスの高集積化、微細化の要請に対応し、配線材料をアルミニウム系から銅系に転換することが考えられている。現在においても、例えば（*h f a c*） $Cu^{+1}$ （*t m v s*）のような有機金属（常温、常圧下では液状）を気化して処理チャンバに導入し、当該処理チャンバ内で保持された基板上で熱分解反応させながら成膜を行うというMOCVD（有機金属化学気相成長）法が実用化されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上述した従来のMOCVD法は、ステップカバレッジに優れた方法であり、超

薄膜を形成する場合には非常に有効である。しかしながら、MOCVD法は、コントラクトホールに埋込みを行うとき等、十分な膜厚を確保する必要がある場合には、効率があまり良くないという問題がある。これは、処理チャンバが減圧されるため、処理チャンバ内に存在する有機金属の量自体が少なく、一定時間に堆積される膜厚に限界があり、ホールを完全に埋めるには長時間をする等の理由による。また、気化された有機金属は供給用配管内で反応を生じて、管閉塞を起こすおそれがある。

## 【0005】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、有機金属含有液体を用いる成膜方法及び装置において、供給用配管の閉塞を起こすことなく高効率で成膜を行うことのできるものを作成することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者らは、有機金属含有液体は液状であっても加熱することにより熱分解反応を生じ成膜が可能であるという知見に基づき、本発明を創案した。

## 【0007】

ここで、基板を加熱しながら有機金属含有液体を塗布することも考えられるが、塗布した部分から順次、熱分解反応が生ずるため、面内で均一な成膜を行うことは困難である。

## 【0008】

そこで、本発明は、熱分解反応により成膜材料を析出する有機金属を主成分とした有機金属含有液体を用意する第1ステップと、前記有機金属の未反応領域の温度において、被処理体上に有機金属含有液体を塗布する第2ステップと、この後、被処理体を所定温度に加熱し、被処理体上に塗布された有機金属含有液体中の有機金属を熱分解反応させ膜を被処理体上に形成する第3ステップとを含む成膜方法を特徴としている。

## 【0009】

この方法では、塗布が有機金属の未反応領域の温度で行われるため、成膜材料

の析出がなく、塗布を均一に且つ均質に行うことができる。また、この後に熱分解反応を単独で行わせるので、安定した反応を確保することができ、膜厚及び膜質が均一な膜が形成される。

## 【0010】

ここで、有機金属含有液体は有機金属のみから成るものであっても、有機金属とその溶剤とを混合した液体から成るものであってもよい。なお、本明細書において、「混合した液体」と表現したのは、有機金属が溶剤に完全に溶け込んだ場合の他、一部がサスペンションの状態となっている場合もあるからである。また、「塗布」という表現は、有機金属含有液体に被処理体を浸漬した場合や噴霧状にして付着させた場合等を含む概念である。

## 【0011】

有機金属は、銅の成膜においては、(h f a c) Cu<sup>+1</sup> (t m v s) や (h f a c) Cu<sup>+1</sup> (t e o v s) のような銅のケトナト系金属錯体等を用いることができ、その溶剤としてはヘプタデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族飽和炭化水素を用いることができる。

## 【0012】

また、上記方法を実施するための成膜装置としては、熱分解反応により成膜材料を析出する有機金属を主成分とした有機金属含有液体を供給する供給手段と、供給手段から供給された有機金属含有液体を被処理体上に塗布する塗布手段と、塗布手段により有機金属含有液体が塗布された被処理体を所定温度に加熱する加熱手段とを備えるものが好適である。

## 【0013】

塗布手段及び加熱手段はそれぞれ別個の処理チャンバに設け、両チャンバ間の被処理体の搬送手段を適当な搬送手段が行うようにするとよい。

## 【0014】

塗布手段及び加熱手段が1つの処理チャンバに設けた場合には、塗布手段により塗布が行われるエリアから加熱手段による加熱が行われるエリアに被処理体を移送する移送手段を設ける。

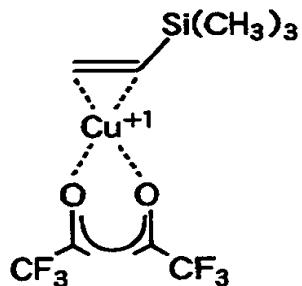
## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明に係る複数の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、全図を通し、同一又は相当部分には同一符号を付し、繰り返しとなる説明は省略する。また、以下の実施形態では、膜原料として有機金属である( $h\ f\ a\ c$ )  $Cu^{+1}$  ( $t\ m\ v\ s$ ) を用い、半導体基板の表面に銅の薄膜を形成する場合を想定している。 $(h\ f\ a\ c)\ Cu^{+1}$  ( $t\ m\ v\ s$ ) の構造式は下の通りであり、常温、常圧の環境では液状となっている。また、 $(h\ f\ a\ c)\ Cu^{+1}$  ( $t\ m\ v\ s$ ) は粘性が低く、そのままでも以下で述べる本発明の成膜方法に適用可能であるが、以下の実施形態では、取扱性等を考慮して、ヘプタデカンを有機溶剤として混合させている。以下、この $(h\ f\ a\ c)\ Cu^{+1}$  ( $t\ m\ v\ s$ ) を含む有機金属含有液体を「成膜液」と称することとする。

## 【0016】

## 【化1】



## 【0017】

図1は、本発明による成膜装置の第1実施形態を示している。図示の成膜装置10は、成膜液を被処理体である半導体基板Wに塗布する処理が行われる第1の処理チャンバ12と、基板W上の有機金属すなわち $(h\ f\ a\ c)\ Cu^{+1}$  ( $t\ m\ v\ s$ ) を熱分解する処理が行われる第2の処理チャンバ14とを備えている。

## 【0018】

第1の処理チャンバ12と第2の処理チャンバ14との間はトランスファチャンバ16により連通されており、適当な搬送手段(図示せず)により基板Wを処

理チャンバ12, 14間で受け渡すことが可能となっている。図中、符号18, 20は、処理チャンバ12, 14とトランスファチャンバ16との間を開閉するスリットバルブである。

## 【0019】

第1の処理チャンバ12内には、半導体基板Wを支持するためのターンテーブル22が配置されている。このターンテーブル22は、その上面に基板Wが水平に載置され、図示しない真空チャック等の適当な固定手段により固定されるようになっている。図示のターンテーブル22の直径は基板Wの直径よりも小さいが、これは、基板Wよりもターンテーブル22が大きい場合、成膜液が基板Wのみならずターンテーブル22の露出部分に付着し、次続の基板Wに対して悪影響を与えるからである。また、ターンテーブル22は、第1の処理チャンバ12の外部に配置された駆動モータ24により比較的高速で回転されるよう構成されている。

## 【0020】

第1の処理チャンバ12には、更に、成膜液を基板Wの表面に塗布するための塗布装置（塗布手段）26が設けられている。塗布装置26は、第1の処理チャンバ12の外部に配置された成膜液の供給系（供給手段）28からの成膜液が導入される供給用配管30と、この供給用配管30の上端部から水平方向に延び先端が下向きのノズル32とを備えている。供給系28は、(h f a c) Cu<sup>+1</sup> (t m v s) の供給源34と、ヘプタデカンの供給源36と、これらの供給源34, 36からの液体を混合して成膜液とする混合装置38とを主たる構成要素としている。供給用配管30は、駆動モータ等のアクチュエータ40により正逆両方向に回転駆動可能となっており、これによりノズル32は供給用配管30の軸線を中心にして揺動可能になっている。供給用配管30の軸線からノズル32の先端までの距離は、供給用配管30の軸線からターンテーブル22の回転中心までの距離とほぼ等しくされているため、ノズル32の先端はターンテーブル22上に支持された基板Wの中心の真上を通過することができる。

## 【0021】

ターンテーブル22の近傍にはドレイン管42が配置されている。このドレイ

ン管42の上端の液受けは、ノズル32の先端がターンテーブル22上から退避された初期位置にあるとき、ノズル32の先端の直下となるよう位置決めされている。これにより、ノズル32から滴下する成膜液を未反応状態のままで回収系(図示せず)に回収することが可能となる。また、ターンテーブル22の周囲にはリング状の樋状部材46が配置されている。この樋状部材46は、基板Wから飛散される成膜液を回収するために用いられる。 $(h\ f\ a\ c)\ Cu^{+1}(t\ m\ v\ s)$ は高価な材料であるため、回収して再利用することが好ましく、ドレイン管42や樋状部材46を用いる手段以外にも、処理チャンバ12底面に回収口を形成する等、色々な手段が考えられる。回収後の成膜液は、そこから $(h\ f\ a\ c)\ Cu^{+1}(t\ m\ v\ s)$ を再生成することも可能である。この場合、有機金属を低価格で製造でき、原料コストの低減に寄与する。また、成膜液の回収後、フィルタリング処理して、そのまま再使用することも可能である。

### 【0022】

一方、第2の処理チャンバ14内にも、基板Wを回転可能に支持するためのターンテーブル48が配置されている。このターンテーブル48は基本的には第1の処理チャンバ12におけるターンテーブル22と同様な機構であり、駆動モータ50により回転され、真空チャック等の適当な手段で基板Wを固定することができる。しかしながら、ターンテーブル48は、第1の処理チャンバ12におけるターンテーブル22よりも低速で回転される。また、ターンテーブル48の直径は基板Wの直径よりも大きくされている。このような違いは、第2の処理チャンバ12では、基板Wの表面で有機金属を熱分解反応させるので、その反応を均一に行うため等の理由による。

### 【0023】

ターンテーブル48の上方には、ハロゲンランプ等の加熱用ランプ52が石英ガラス板54を介して多数配置されており、これにより、ターンテーブル48上で支持された基板Wの表面が加熱される。温度制御は、ターンテーブル48に取り付けられた熱電対或いは処理チャンバ14の天井部に配置されたパイロメータのような温度計(図示せず)の出力信号に基づき、マイクロコンピュータ等から成る制御装置56が加熱用ランプ52のオンオフや入力電力を調整して行う。

## 【0024】

なお、図1において、符号58は、窒素ガス等の不活性ガスの供給源58であり、第1及び第2の処理チャンバ12、14のそれぞれに不活性ガスを供給するようになっている。不活性ガス供給源58からの配管にはそれぞれ、供給流量を調整するための流量調整弁60、62が配置されている。また、符号64、66は排気ポンプであり、処理チャンバ12、14内の大気を排出するために用いられる。この排気ポンプ64、66及び流量調整弁60、62は前述の制御装置56により制御される。制御装置56は、第1実施形態では、更にターンテーブル22、48の駆動モータ24、50、ノズル32の揺動用のアクチュエータ40、成膜液の供給系28における開閉弁68、70、72や混合装置38、質量流量調整装置74、76も制御するようになっている。

## 【0025】

次に、上記構成の成膜装置10を用いて銅の成膜を行う工程について説明する。なお、特に述べないが、以下の工程は制御装置56の管理化において自動的に行われる。

## 【0026】

まず、第1の処理チャンバ12内に基板Wを搬入して、ターンテーブル22の上面の所定位置に基板Wを配置し固定する。この際、基板W表面の酸化やその他の反応を防止するために、排気ポンプ64を駆動すると共に、不活性ガス供給源58から窒素ガス等の不活性ガスを供給し、第1の処理チャンバ12内を不活性ガス雰囲気にしておくことが好ましい。

## 【0027】

次いで、駆動モータ24を駆動させてターンテーブル22を所定の回転速度で回転させると共に、ノズル32の先端を基板Wの中心の真上に配置し、成膜液を成膜液供給系28から供給用配管30、ノズル32を通して、基板Wの表面に流下させる。ターンテーブル22は比較的高速で回転するため、基板W上に供給された成膜液は遠心力で周囲に広がり、基板Wの表面に成膜液が塗布される。ターンテーブル22の回転速度は、成膜液の粘度等の特性や供給量等によって適正な値に設定される。また、これと同時に、アクチュエータ40を駆動させ、適当な

サイクル及び揺動速度でノズル32を揺動させるため、基板Wの表面全域にわたり、成膜液が均一な膜厚で且つ均質に塗布される。

## 【0028】

この間、第1の処理チャンバ12の内部圧力を大気圧よりも高く設定してある場合、ガス圧の押込み効果により、カバレッジが改善され、埋込みを行う場合には基板W表面に形成されている溝やコンタクトホール等のホールに成膜液が確実に充填され、ボイドの発生等の不具合が回避される。また、第1の処理チャンバ12内の温度は、有機金属である(hfac)Cu<sup>+1</sup>(tms)の未反応領域の温度、好ましくは常温としている。

## 【0029】

基板W上に供給した成膜液の多くは、遠心力で基板Wの周縁から更に外方に飛散される。これにより、基板Wの裏面の露出部分に成膜液が回り込むことはなく、基板裏面での成膜が防止される。基板Wの裏面に膜が形成されると、剥離してパーティクルとなる等の弊害がある。また、第1実施形態では樋状部材46が設けられているため、飛散した成膜液は樋状部材46を通し、適当な回収系を経て回収され、再利用に供される。

## 【0030】

このような塗布工程が終了したならば、成膜液の供給を停止し、ノズル32の先端をドレイン管42の真上の初期位置に戻すと共に、ターンテーブル22の回転を停止する。ノズル32の先端からは成膜液が滴下する可能性があるが、そのような成膜液はドレイン管42の液受け44により受け取られ、回収される。

## 【0031】

次いで、スリットバルブ18、20を一時的に開放し、図示しない搬送手段を用いて基板Wを第1の処理チャンバ12からトランスファチャンバ16を経て第2の処理チャンバ14内に搬送し、ターンテーブル48上の所定位置に基板Wを配置、固定する。第2の処理チャンバ14の内部空気は、前述した塗布工程の間に既に不活性ガス雰囲気に置換されており、また、内部圧力は大気圧よりも高めに設定されている。なお、トランスファチャンバ16内も不活性ガスに置換しておくことで、基板Wを大気に触れさせることなく一連のプロセスを行うことがで

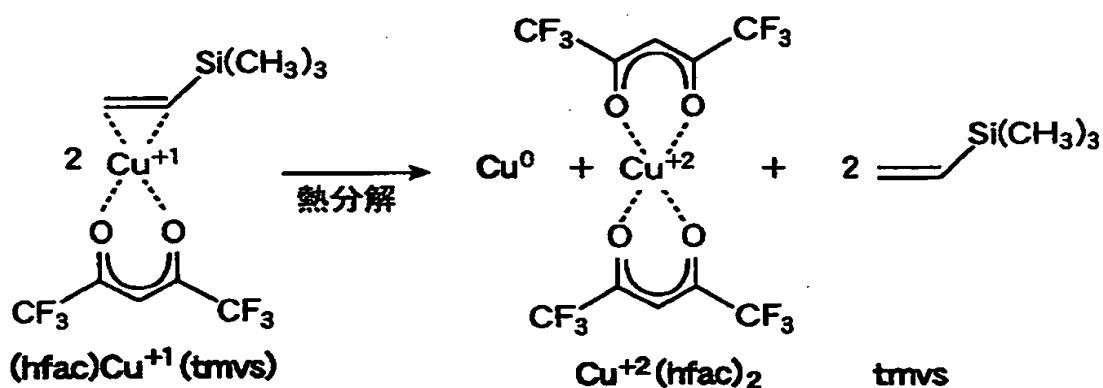
き、自然酸化等の弊害を防止することができる。

## 【0032】

基板Wが所定位置に配置されたならば、駆動モータ50を駆動させてターンテーブル48を回転させると共に、加熱用ランプ52を制御して基板Wの表面を所定温度、例えば150~250℃に加熱する。これにより、基板Wの表面に塗布された成膜液に含まれる (hfac)Cu<sup>+1</sup>(tmvs) は熱分解反応され、銅が基板Wの表面にて析出し成膜が行われる。 (hfac)Cu<sup>+1</sup>(tmvs) の熱分解反応を次の通りである。

## 【0033】

## 【化2】



## 【0034】

この反応において、生成される Cu<sup>+2</sup> (hfac)<sub>2</sub> と tmvs は、熱分解反応時の第2の処理チャンバ14の内部温度においてはガス化されるため、排気ポンプ66により第2のチャンバ14から排出される。有機溶剤であるヘプタデカンも熱により気化して排出され、基板W上に残存することはない。

## 【0035】

前述したように、成膜液は基板Wの表面全体にわたりほぼ一定の膜厚且つ膜質で塗布されているため、形成される銅膜の膜厚及び膜質も一定となる。また、ターンテーブルは48回転しているため、加熱用ランプ52の設置位置に起因する温度分布の不均一が防止され、加えて、基板Wの裏面全体がターンテーブル48

に接しているで、ターンテーブル48を通しての基板Wの放熱も全面にわたりほぼ一定となる。よって、熱分解反応も基板表面の全体にわたり均一に行われるこことになり、これも面内膜厚や膜質の均一性向上に寄与している。更に、この実施形態では、第2の処理チャンバ14内の圧力が大気圧よりも高くされているが、これにより成膜液の沸点が高められている。このため、熱分解反応中に成膜液の表面からの自然蒸発が抑制され、安定した熱分解反応が行われる。熱分解反応工程が終了したならば、第2の処理チャンバ14から基板Wを搬出し、成膜工程を完了する。

#### 【0036】

このように、塗布工程と熱分解反応工程とを分離して行うことで、膜厚及び膜質の面内均一性に優れた銅の薄膜が得られることは上述した通りであるが、この他にも、塗布工程が未反応領域の温度で行われることから、余剰の成膜液を回収することができ、経済性にも優れている。更に、成膜液を液状のまま流すため、配管系が閉塞するという問題も実際上ない。また、MOCVD法に比して成膜速度は著しく高く、特にホール埋込みプロセスのように膜厚が厚い場合には有効となる。

#### 【0037】

以上、第1実施形態について詳細に説明したが、本発明の範囲から逸脱することなく、種々の変形や変更を行うことができる。

#### 【0038】

例えば、上記実施形態ではノズル32が揺動可能な構成となっているが、図2に示すように、直動機構80により直線的に往復動させてもよい。

#### 【0039】

また、ノズル32から吐出される成膜液を噴霧化（スプレー）してもよい。この場合、ノズル32自体を霧吹きノズルとし、微小孔から成膜液を噴射、飛散させて噴霧化する手段や、図3に示すように不活性ガス噴射用の管82内に絞り部84を形成し、この絞り部84に形成される負圧を利用して供給用配管86内の成膜液を吸引、霧化する手段、或いは、超音波により成膜液を霧化する手段等、種々考えられる。成膜液を基板Wの表面に噴霧した場合、効率よく基板表面を濡

らすことができるので、成膜液の供給量を低減することができる。また、ターンテーブル22を用いずに、固定式のサセプタ上に基板Wを配置した場合でも、ノズル32ないしは不活性ガス噴射管82の先端を基板Wに対して適宜走査することで、均一な膜厚、膜質で成膜液を塗布することが可能である。なお、基板Wを回転させずに成膜液を噴射させることにより、局所的な塗布も可能となる。すなわち、基板Wの周縁のベベル部（面取り部）等に成膜液を塗布せず、当該部分の成膜を回避したり、基板Wの表面の一部の膜厚を変えたりすることができる。

#### 【0040】

ここで、基板Wのベベル部に対する成膜液の塗布を防止する他の手段について述べる。基板Wのベベル部での成膜を行わない理由は、この部分での膜は不安定であり、剥離しやすくパーティクルの原因となる可能性が高いためである。また、後にCMP（化学的機械研磨）プロセスが行われる場合、残渣を生じる原因となり、更に、ベベル部の一点をCMPプロセスのエンドポイントにした場合には、膜が形成されていると、エンドポイントが一定でなくなり、デバイス毎の膜厚が不均一となるという理由もある。ベベル部の頂点部（周端面）については、他の材料の膜も形成されていないため、この部分に銅を成膜すると、そこから基板Wの下地（Si）に銅が拡散し、製造された半導体デバイスの特性が不安定となる可能性もある。

#### 【0041】

図4は、基板Wのベベル部Wbに成膜液が付着するのを回避する手段を示している。この手段は、上述した図1の成膜装置10に組み込んだ例であり、第1の処理チャンバ12におけるターンテーブル22の外周面に環状噴射溝ないしは多数の噴射孔88を形成し、そこから、不活性ガスを周方向に一様に噴射させる構成を採っている。かかる構成において、噴射溝又は噴射孔88から不活性ガスを噴射させると、基板Wの裏面外周部に不活性ガスが吹き付けられ、その一部がベベル部Wbを回り込んで、基板Wの表面外周部に至る。これにより、基板Wの表面上の成膜液Lはベベル部Wbには達せず、たとえベベル部Wbに付着したとしても風圧で除去される。勿論、ベベル部Wbに不活性ガスを吹き付けて成膜液の付着を防止する手段としては、基板Wの周囲に不活性ガス吹付け専用のリング状

ノズル（図4の点線の部材）を別個に設けることも考えられる。更に、図5に示すように、ターンテーブル22の下部を覆うようなカバー部材92を配置し、カバー部材92とターンテーブル22との間に形成される隙間94をガス流路とし、図4の形態と同様に、不活性ガスを基板Wのベベル部Wbに吹き付けるようにしてもよい。

#### 【0042】

ベベル部Wbの成膜を防止するという観点からは、第2の処理チャンバ14において、熱分解反応を抑制するためのガスをベベル部Wbに向けて吹き付けてよい。ガス吹付け手段としては、図4及び図5に示す構成と同様なものが考えられる。本発明者らは、t m v sを熱分解反応中の成膜液に吹き付けると、その部分では熱分解反応が抑制されることを見出したが、このt m v sを反応抑制ガスとして供給した場合、基板Wの裏面外周部、ベベル部Wb及び表面外周部に反応抑制ガスが高濃度で存在するため、その部分での成膜が防止される。

#### 【0043】

第1の処理チャンバ12に設けられる塗布装置26についても、上記のノズル（スピンドルコーティング）式や噴霧（スプレー）式に限らず、様々な型式のものが考えられる。例えば、図6に概略的に示した塗布装置126はローラ式である。より詳細に述べるならば、この塗布装置126は、ターンテーブル22の上方に配置されたスポンジ状のローラパッド100を備えている。ローラパッド100は、その回転軸線が水平となるようにして、支持部材102により両端が回転可能に支持されている。この支持部材102は、処理チャンバ12の天井部に設けられた駆動装置104により上下動可能となっており、ターンテーブル22により支持された基板Wに対して当接及び離間を行うことができる。更に、支持部材102は水平方向にも往復動可能となっている。

#### 【0044】

また、支持部材102には、成膜液を吐出してローラパッド100に含浸させるための吐出管106が取り付けられている。この吐出管106の先端は、ローラパッド100の上方位置で、ローラパッド100のほぼ全長に沿って水平に延びており、この水平部分107には吐出口が多数形成されている。従って、成膜

液をその供給系から吐出管106, 107の吐出口を通して流下させると、ローラパッド100に成膜液をほぼ均一に含浸させることができる。

#### 【0045】

このような構成において、成膜液を基板Wに塗布する場合、成膜液を吐出管106, 107から連続的に或いは間欠的に吐出させると共に、駆動装置104を制御してローラパッド100を下降させて基板Wに接触させ、水平方向にローラパッド100を往復動させる。これと同時にターンテーブル22を比較的低速で回転させると、ローラパッド22と接している部分に成膜液が塗布され、ターンテーブル22の回転とローラパッド100の往復動とを適宜制御することで、基板Wの表面全体に均一に成膜液を塗布することができる。この場合、ローラパッド100が接した部分のみに塗布が行われるため、無駄な成膜液が生ぜず、液だれも大幅に抑制されるという効果がある。

#### 【0046】

図7は、図6の塗布装置126の更なる変形態様を示したものである。図7の塗布装置126は、塗布不要部、すなわち基板Wの外周部（ベベル部）への塗布を防止するためのマスク108を備えている点で、図6に示す装置とは相違している。このマスク106は、第1の処理チャンバ12内で支持シャフト110により支持されている。支持シャフト110は、回転可能に且つ上下動可能となっている。従って、支持シャフト110の駆動装置112を制御することで、マスク108を揺動させてターンテーブル22上の基板Wの上方に配置し、その後に下降させて基板Wの外周部に隣接して当該部分をマスキングすることが可能となる。このマスク106によりカバーされた部分には、ローラパッド100が接しないため、その部分の塗布が防止される。マスク106を移動させる機構は、図示のものに限られないことは言うまでもない。

#### 【0047】

このような塗布装置126におけるローラパッド100を柔軟なブラシに置換しても、同等の作用効果が得られる。また、前述したCMPプロセスで用いられるCMP装置（図示せず）は、プラテンのパッドに研磨用のスラリーを含浸させ、基板の表面に対してプラテンを接触させ相対運動させる装置であるが、スラリ

ーに代えて成膜液をプラテンのパッドに供給すれば、CMP装置をローラ式塗布装置として利用することができる。既存の半導体製造設備においては、複数のCMP装置を有するマルチステージ型のものが広く採用されているので、そのうちの一つのステージを塗布装置として利用することは有効である。

#### 【0048】

更に、塗布装置の別の形態としては、図8に示すような浸漬型のものもある。図8の塗布装置226は、供給系28から供給される成膜液が貯蔵される液槽200を備えている。この液槽200に対して基板Wを上方から降ろし、液槽200内の成膜液に基板Wの表面を浸す必要があるため、ターンテーブル22は、上記実施形態のものとは異なり、下向きに配置され、処理チャンバ12の天井部から上下動可能に垂下されている。このターンテーブル22はリング状のクランプ202を有しており、クランプ202とターンテーブル22の支持面との間で基板Wの周縁部を挟持することができる。クランプ202及びターンテーブル22の基板Wに対する密着性を高めた場合には、接触部分に成膜液が浸透することはなく、基板Wのベベル部及び裏面の成膜液付着を防止することができる。なお、単に基板Wを下降させて成膜液に浸したとしても、塗布ないし付着の効率はあまり良好とは言えず、ターンテーブル22を回転させることが好ましい。また、ターンテーブル22に代えて回転しない基板支持手段を用いた場合には、振動を基板支持手段に与えたり、成膜液に与えたりすることで、均一な塗布や埋込み性を向上させることができる。

#### 【0049】

成膜液の基板Wに対する密着性や浸潤性等の塗布特性は、成膜液の粘性や下層の材質により大きく依存するが、この浸漬型の塗布装置226を用いた場合には、粘性等の依存要因を考慮せずとも、基板W上への成膜液の塗布を効率よく行うことができる。また、基板Wを引き上げた後、液槽200に余剰の成膜液が戻るため、成膜液の使用量を低減することができる。

#### 【0050】

一方、第2の処理チャンバ14における熱分解反応のための加熱手段も、加熱用ランプ52に限られない。例えば、抵抗電熱器、誘導加熱装置、オイルヒータ

を基板支持手段たるターンテーブルや他のサセプタ等に内蔵したものであってもよい。

### 【0051】

上述した第1実施形態及びその変形形態は、2つの処理チャンバ12、14の一方で塗布工程を行い、他方で熱分解反応工程を行うことしている。しかしながら、1つの処理チャンバで、これらの2つの工程を順に行うこともできる。図9及び図10は本発明による成膜装置300の第2実施形態であり、処理チャンバが1つのタイプのものを示した概略図である。

### 【0052】

図9及び図10において、符号は処理チャンバ302であり、その天井部にハロゲンランプ等の加熱用ランプ52が多数配列されている。処理チャンバ302の内部には、第1実施形態におけるターンテーブルと同様なターンテーブル22、及び、図2に示した直動式の成膜液を吐出する直動式のノズルと同様なノズル32が設けられている。ターンテーブル22の周囲には、リング状の基板サポート304がターンテーブル22と同軸に配置されている。この基板サポート304はリフト機構306により上下動可能となっている。基板サポート304には、基板Wの直径よりもやや大きな直径の凹部308が形成されており、この凹部308に基板Wが嵌まり込み、支持できるようになっている。また、リフト機構306は駆動モータ（図示せず）により回転可能となっている。リフト機構306は基板サポート304と一体となっているため、リフト機構306が回転されると、基板サポート304も回転される。他の構成要素については図1に示したものと同等であり、同一符号を付し、その詳細な説明は省略する。

### 【0053】

このような構成においては、上述した第1実施形態の場合と同様、まず、処理チャンバ302内に搬入された基板Wをターンテーブル22の上に載置し固定した後、ターンテーブル22を回転させると共に、ノズル32及び成膜液の供給系を動作させ、基板Wの表面に成膜液を塗布する。この時、リフト機構306により基板サポート304は、ターンテーブル22の上面よりも下方に位置されている（図9）。

## 【0054】

成膜液の塗布が完了したならば、次に、ターンテーブル22による基板Wの固定を解除し、リフト機構306により基板サポート304を上昇させる。これにより、図10に示すように、基板Wは基板サポート304の凹部308に乗り移り、ターンテーブル22から離れ、加熱用ランプ52の直下近傍の所定位置に配置される。そして、加熱用ランプ52を点灯し、基板Wを加熱して成膜液中の(  $h f a c$  )  $Cu^{+1}$  (  $t m v s$  ) を熱分解反応させ、銅を基板W上に成膜する。この間、リフト機構306及び基板サポート304、従って基板サポート304上の基板Wは回転されており、基板W上の温度分布が均一とされ、面内膜厚及び膜質の均一化に寄与する。

## 【0055】

図10及び図11に示す実施形態では、リフト機構306及び基板サポート304(移送手段)により、基板Wを塗布エリアから加熱エリアに移送するが、加熱用ランプ52から発せられる熱量が十分であるならば、熱分解反応時にも基板Wをターンテーブル22から移動させず、そのまま固定しておいてもよい。

## 【0056】

このようなシングルチャンバ型の成膜装置であって、2つの工程を一つのチャンバ内で行うことのできる成膜装置400としては、図11に概念的に示したように、抵抗電熱器等の加熱手段402を内蔵したサセプタ等の基板支持手段404に内蔵させ、そこからリフトピン406により基板Wを上昇させる構成を採用し、リフトピン406で基板Wを上昇させた時に、ローラ式の塗布装置126等で塗布を行い、基板Wを下降させて基板支持手段404で支持した時に熱分解反応させるようにしたものも考えられる。

## 【0057】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記の色々な実施形態に限定されることは言うまでもない。例えば、上記実施形態では、成膜液は、銅のケトナト系金属錯体の一つである(  $h f a c$  )  $Cu^{+1}$  (  $t m v s$  ) 及び脂肪族飽和炭化水素の一つであるヘプタデカンを混合した液体であるが、有機金属は(  $h f a c$  )  $Cu^{+1}$  (  $t e o v s$  ) のような他の銅のケトナト系金属錯体

、その他の有機金属とすることができます。更に、銅のケトナト系金属錯体に対する有機溶剤についても、ペンタデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の他の脂肪族飽和炭化水素を用いることができ、銅のケトナト系金属錯体以外の有機金属に対しては、その他の溶剤を使用することができる。更に、上述したように、成膜液は有機金属単独であってもよい。

## 【0058】

## 【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、有機金属含有液体（成膜液）を基板に塗布する塗布工程と、塗布した成膜液中の有機金属を熱分解反応させる熱分解反応工程とを別々に行うことで、面内膜厚及び面内膜質が均一となるように成膜液を塗布することができ。そして、そのような成膜液に対して熱を後工程として加えることで、面内膜厚及び面内膜質に優れた薄膜を形成することができる。

## 【0059】

また、本発明では、成膜液を液状のまま扱うので、CVD法に比して成膜効率が格段に優れており、特に埋込みプロセスにおいて有効である。更に、成膜液供給系における配管の閉塞という問題も実質的に生じない、という効果もある。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明による成膜装置の第1実施形態を示す概略説明図である。

## 【図2】

図1の成膜装置における塗布装置の変形例を概略的に示す断面部分図である。

## 【図3】

図1の成膜装置における塗布装置の別の変形例を概略的に示す断面部分図である。

## 【図4】

基板のペベル部への成膜液付着を防止する手段を概略的に示す断面部分図である。

## 【図5】

基板のベベル部への成膜液付着を防止する別の手段を概略的に示す断面部分図である。

## 【図6】

図1の成膜装置における塗布装置の更に別の変形例を概略的に示す要部の斜視図である。

## 【図7】

図6の塗布装置の変形例を概略的に示す要部の斜視図である。

## 【図8】

図1の成膜装置における塗布装置の他の変形例を概略的に示す断面図である。

## 【図9】

本発明による成膜装置の第2実施形態を概略的に示す断面図であり、塗布工程の状態を示す図である。

## 【図10】

図9に示した成膜装置において、熱分解反応工程の状態を示す断面図である。

## 【図11】

本発明の第2実施形態の変形例を示す概略断面図である。

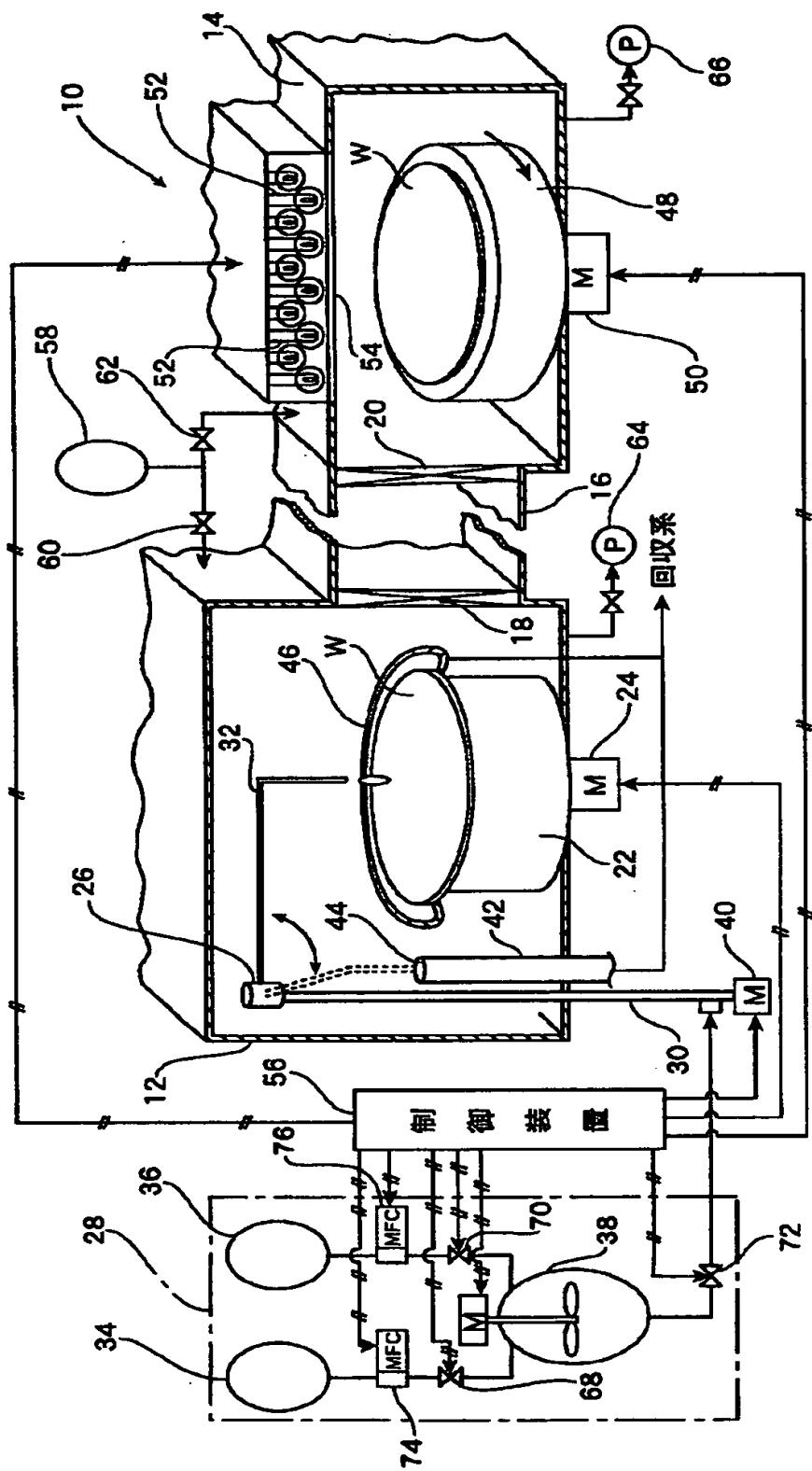
## 【符号の説明】

10, 300, 400…成膜装置、12…第1の処理チャンバ、14…第2の処理チャンバ、16…トランスファチャンバ、22…ターンテーブル、26, 126, 226…塗布装置、28…成膜液供給系、32…ノズル、42…ドレン管、46…樋状部材、48…ターンテーブル、52…加熱用ランプ、56…制御装置、302…処理チャンバ、304…基板サポート、306…リフト機構、W…半導体基板（被処理体）。

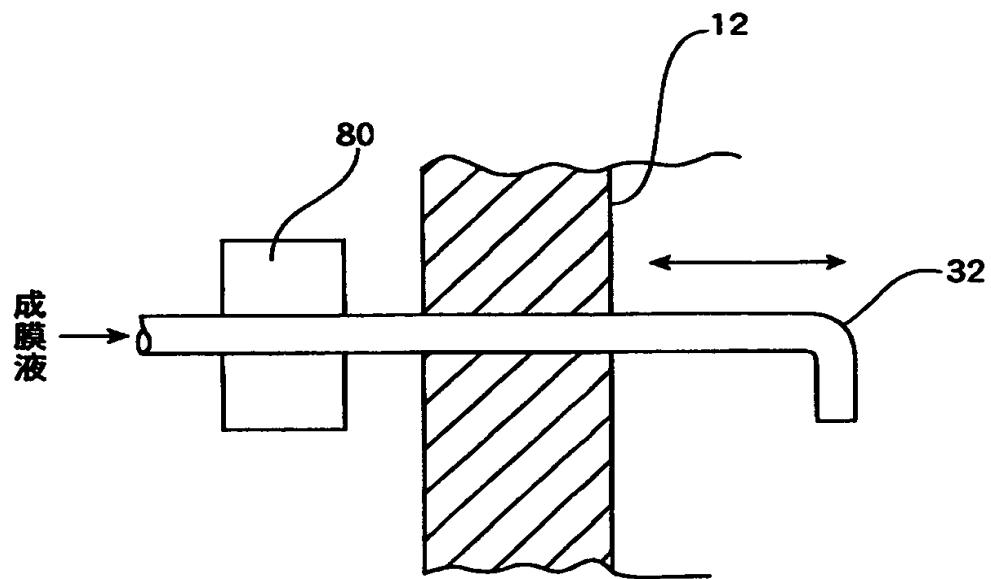
代理人弁理士 長谷川 芳樹

【書類名】 図面

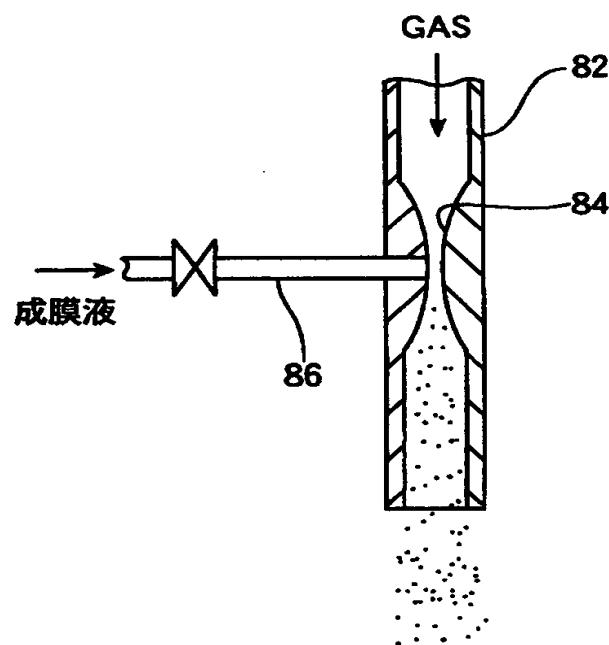
【図1】



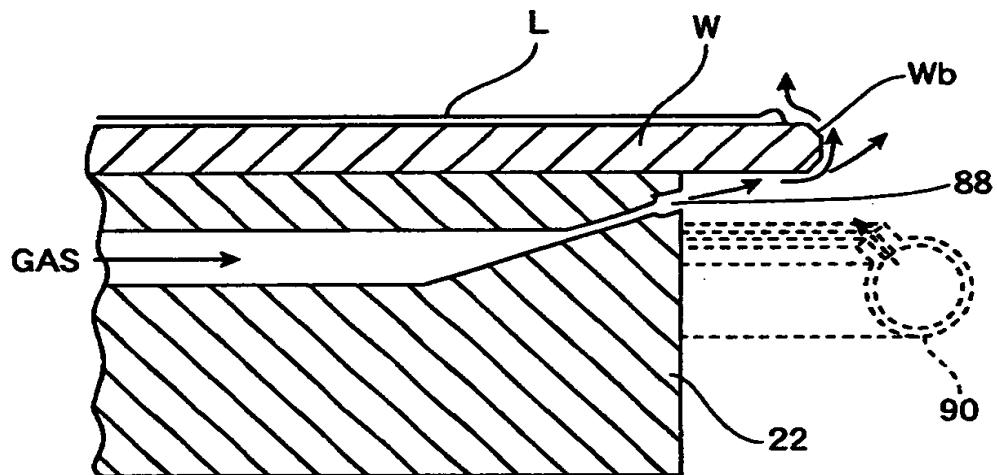
【図2】



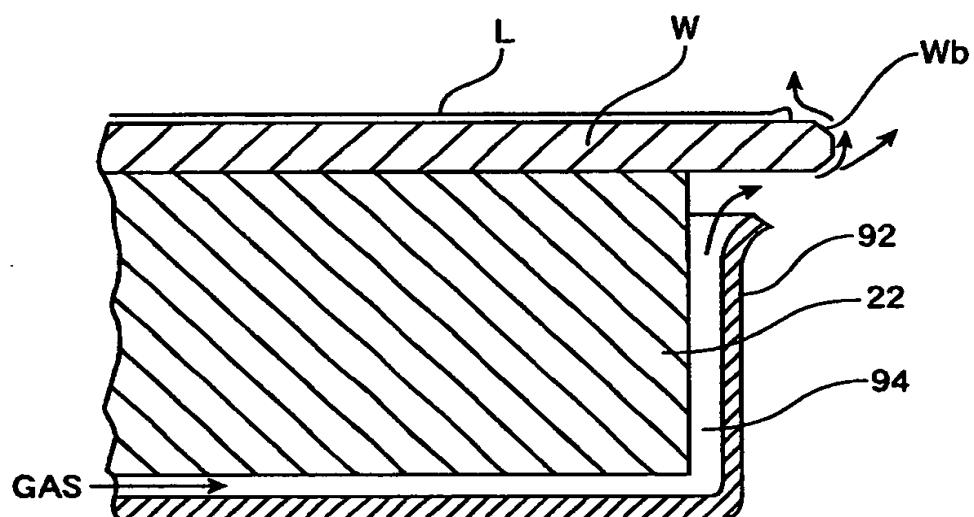
【図3】



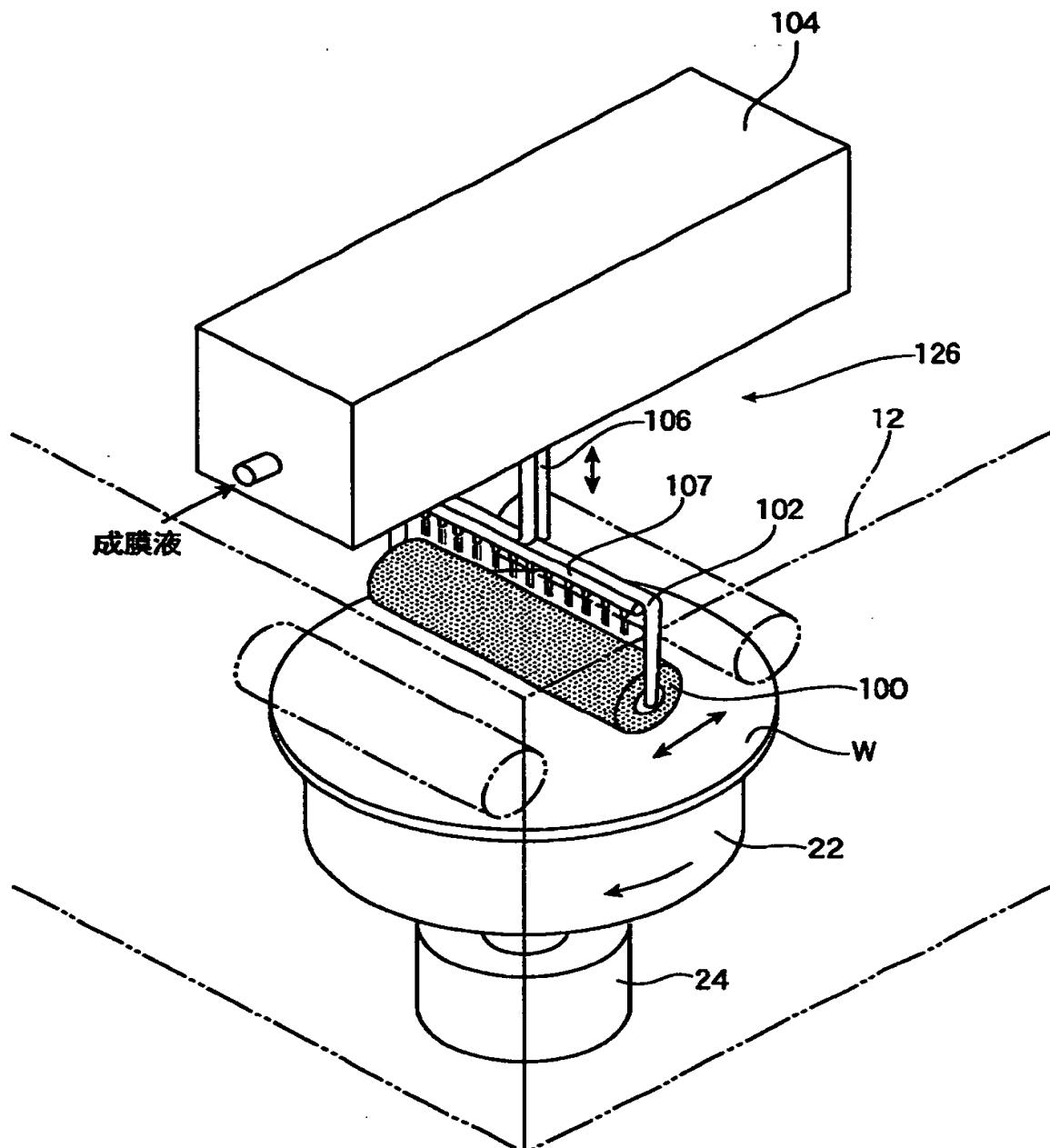
【図4】



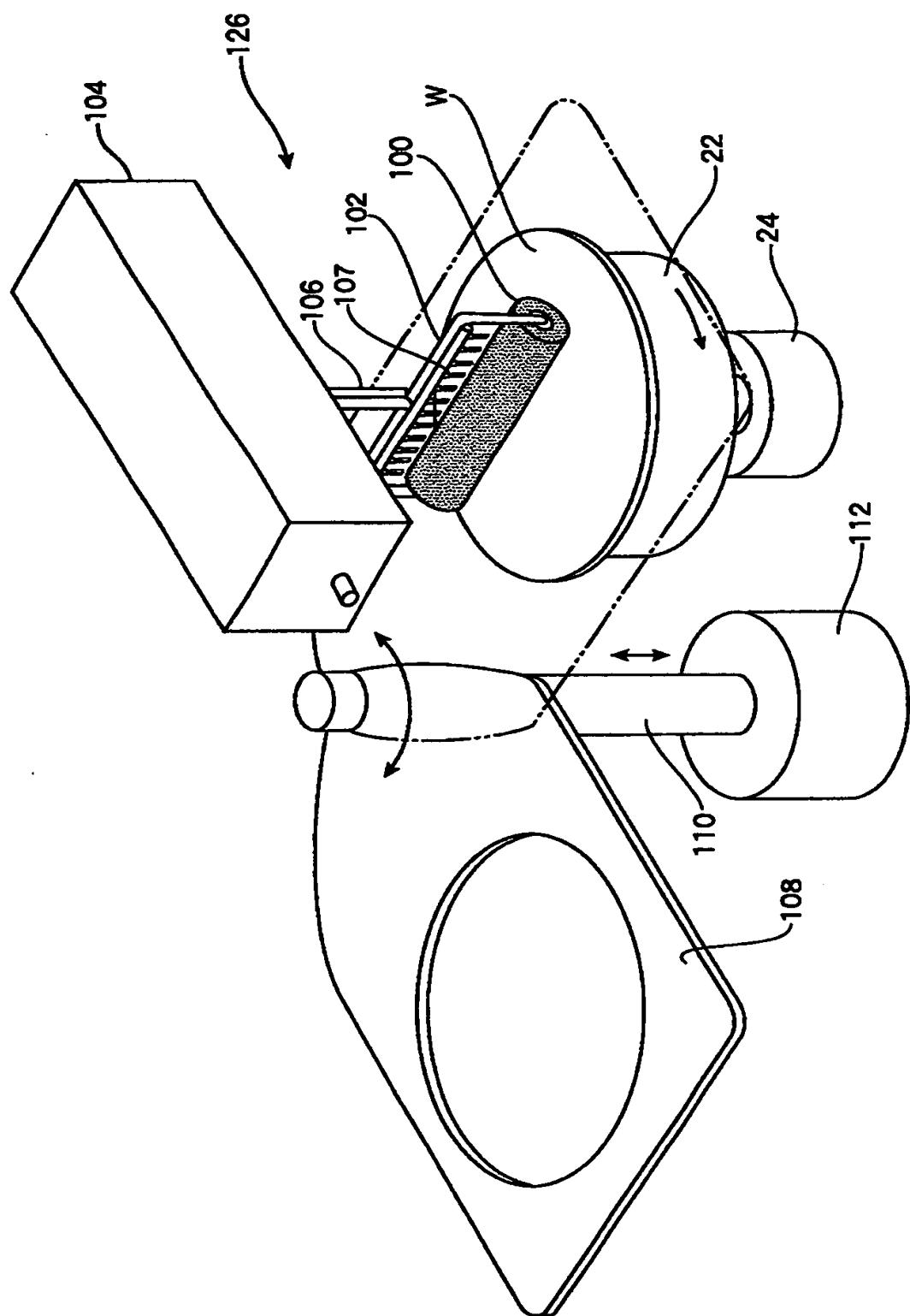
【図5】



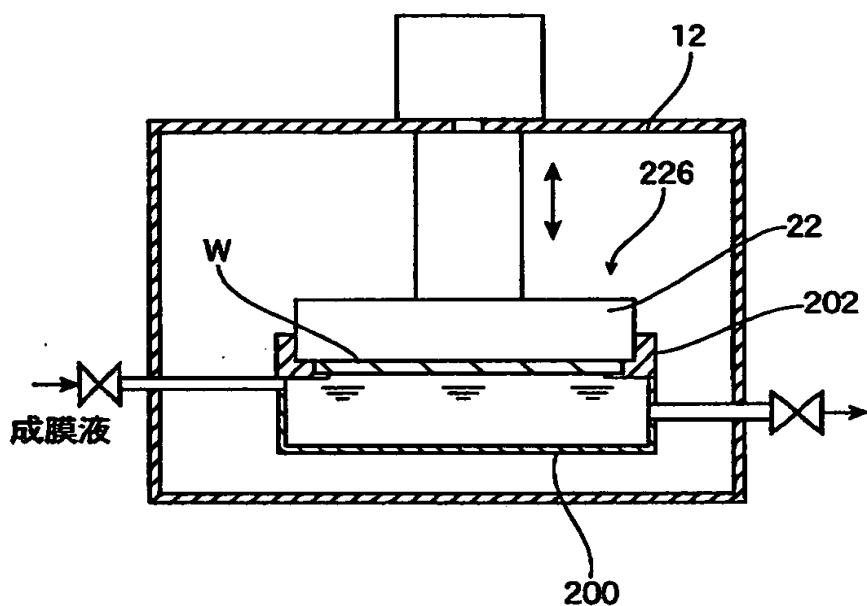
【図6】



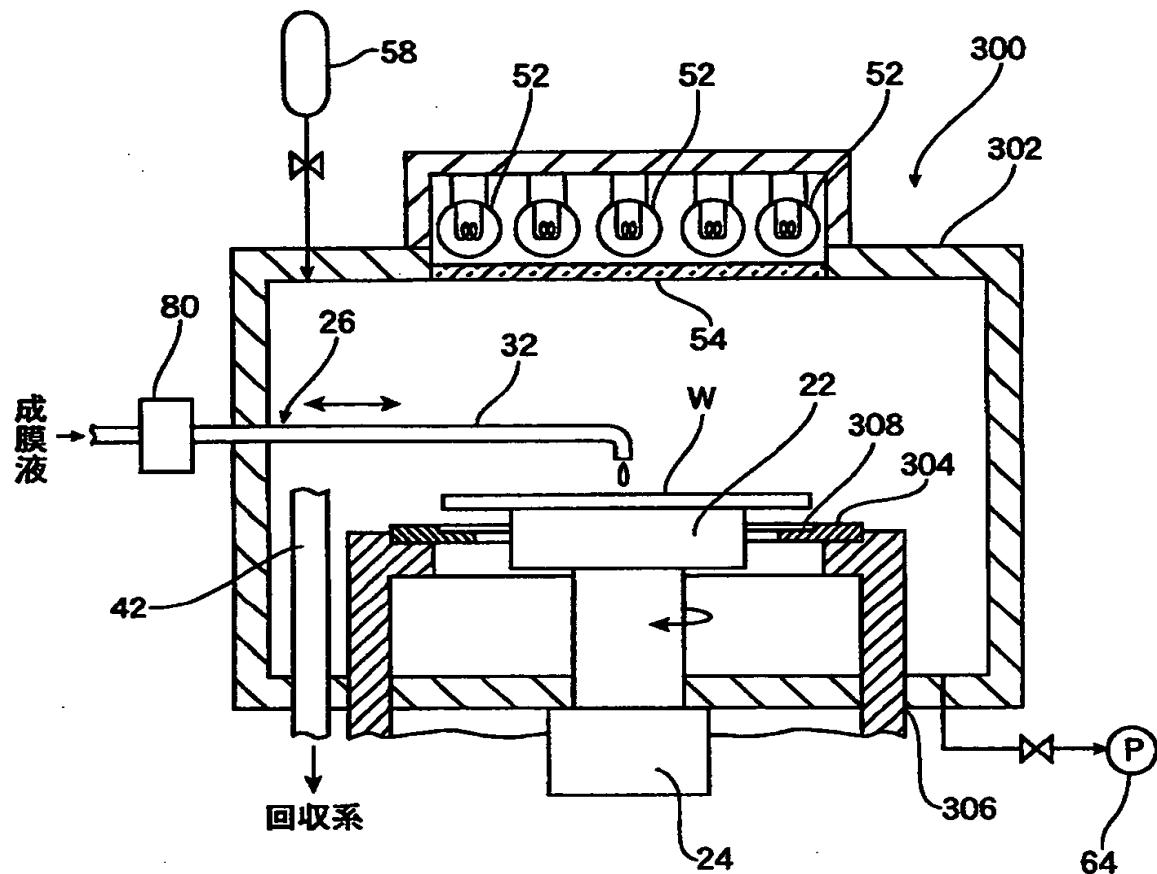
【図7】



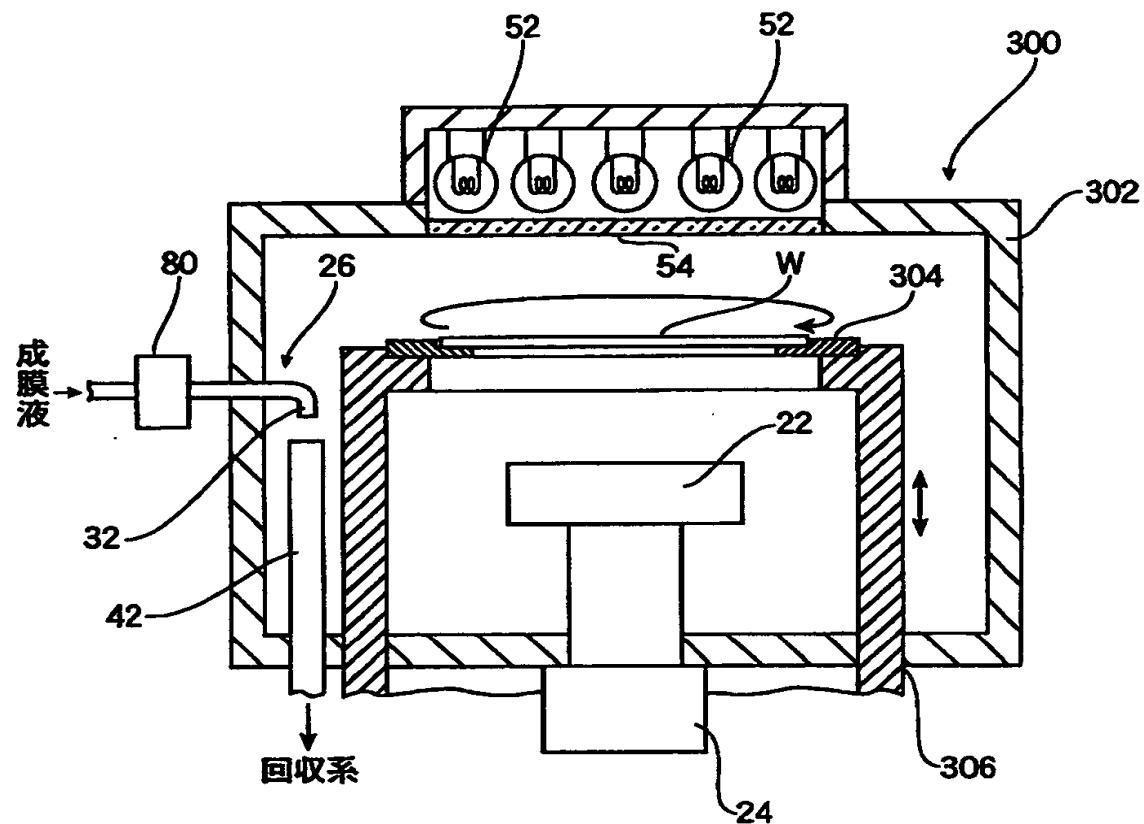
【図8】



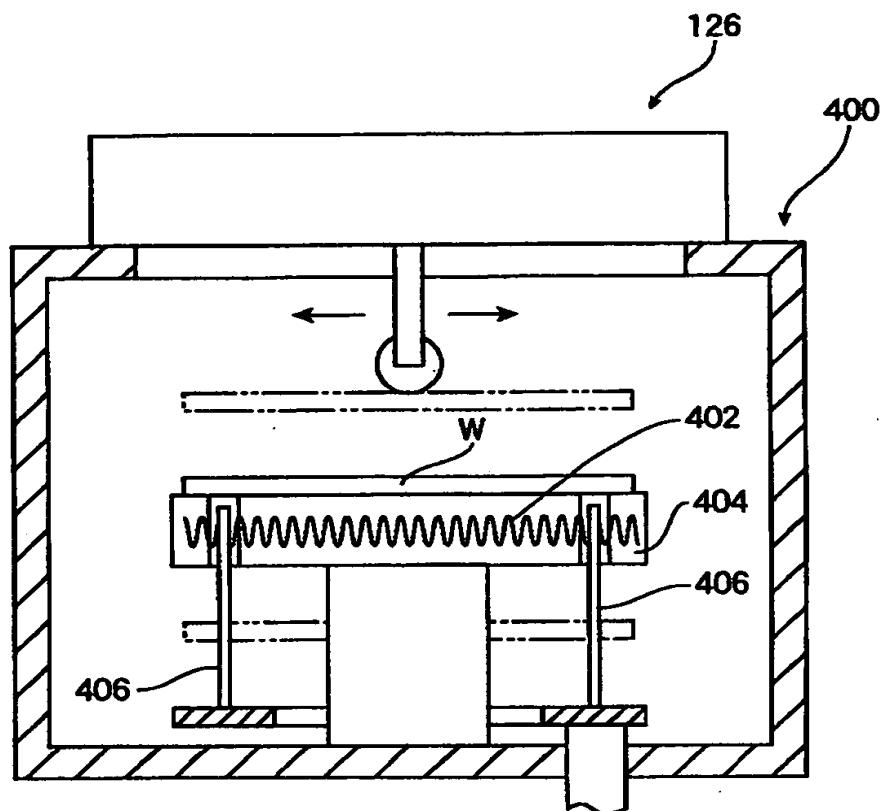
【図9】



【図10】



【図11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機金属含有液体を用いる成膜方法及び装置において、供給用配管の閉塞を起こすことなく高効率で成膜を行うことのできるものを提供すること。

【解決手段】 本発明は、熱分解反応により成膜材料を析出する有機金属、例えば銅のケトナト系金属錯体を主成分とした有機金属含有液体を用意し、有機金属の未反応領域の温度において、半導体基板W上有機金属含有液体を塗布する第2ステップと、この後、基板を所定温度に加熱し、基板上に塗布された前記有機金属含有液体中の有機金属を熱分解反応させ膜を基板上に形成する第3ステップとを含む成膜方法を特徴としている。この方法では、塗布が有機金属の未反応領域の温度で行われるため、成膜材料の析出がなく、塗布を均一に且つ均質に行うことができる。また、この後に熱分解反応を単独で行わせるので、安定した反応を確保することができ、膜厚及び膜質が均一な膜が形成される。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ  
 【訂正書類】 特許願

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 390040660

【住所又は居所】 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95054  
 サンタ クララ バウアーズ アベニュー 305  
 0

【氏名又は名称】 アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド

## 【代理人】 申請人

【識別番号】 100088155

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目13番10号 京橋ナショナルビル6階 創英國際特許事務所

長谷川 芳樹

【氏名又は名称】

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094318

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目13番10号 京橋ナショナルビル6階 創英國際特許事務所

山田 行一

【氏名又は名称】

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094008

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目13番10号 京橋ナショナルビル6階 創英國際特許事務所

沖本 一曉

【氏名又は名称】

出願人履歴情報

識別番号 [390040660]

1. 変更年月日 1990年12月12日

[変更理由] 新規登録

住 所 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95054 サンタ クララ バウアーズ アベニュー 3050

氏 名 アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド